

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平7-302510

(43)【公開日】

平成7年(1995)11月14日

Public Availability

(43)【公開日】

平成7年(1995)11月14日

Technical

(54)【発明の名称】

導電ペースト組成物

(51)【国際特許分類第6版】

H01B 1/00 K 7244-5G

C09D 5/24 PQW

H01C 7/00 K

H05K 1/09 A 7726-4E

// H05K 3/12 B 7511-4E

【請求項の数】

5

【出願形態】

FD

【全頁数】

9

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-120642

(22)【出願日】

平成6年(1994)5月10日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 302510

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) November 14*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) November 14*

(54) [Title of Invention]

CONDUCTIVE PASTE COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

H01B 1/00 K 7244-54-

C09D 5/24 PQW

H01C 7/00 K

H05K 1/09 A 7726-4E

// H05K 3/12 B 7511-4E

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

9

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6- 120642

(22) [Application Date]

1994 (1994) May 10*

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000183303

【氏名又は名称】

住友金属鉱山株式会社

【住所又は居所】

東京都港区新橋5丁目11番3号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000183303

[Name]

SUMITOMO METAL MINING CO. LTD. (DB
69-054-3632)

[Address]

Tokyo Minato-ku Shimbashi 5-11-3

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

石川 明人

【住所又は居所】

東京都青梅市末広町2-8-1

(72) [Inventor]

[Name]

Ishikawa Akihito

[Address]

Tokyo Ome City Suehirocho 2- 8- 1

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

菅 直人 (外1名)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

* Naoto (1 other)

Abstract

(57)【要約】

【目的】

例えば厚膜チップ抵抗器の電極を形成する場合などに使用する導電ペースト組成物に係り、焼成時にクラックが生じたり、焼成中に抵抗体中のガラスが電極表面に滲みだすことがなく、また基板と電極との接着強度の高い、更にはメッキ工程でのメッキ不良によりメッキ付着性がよくない場合でも電極食われのない導電ペースト組成物を提供することを目的とする。

【構成】

導電ペースト組成物の導電成分として少なくとも平均粒径 0.05~0.4 μm の微細球状銀粉 29~43重量部と、平均粒径 0.8~3 μm の粗粒球状銀粉または粗粒球状銀被覆ニッケル粉 0.5~12重量部と、長径における平均粒径が 2~5.5 μm のフ

(57) [Abstract]

[Objective]

When electrode of for example thick film chip resistor is formed etc, it relates to conductive paste composition which is used, when calcining crack does not occur, while calcining glass in resistor are not times when oozing it puts out in electrode surface, in addition adhesion strength of substrate and electrode is high, Furthermore it designates that conductive paste composition which does not have electrode undercut even with when with plating step plating adhesiveness is not good due to plating deficiency is offered as objective.

[Constitution]

It designates that average particle diameter at least in fine spherical shape silver powder 29~43 parts by weight of average particle diameter 0.05~0.4 μm and coarse grain spherical shape silver powder or coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder 0.5~12 parts by weight and major

レーク状銀粉 26~41 重量部とを含有させたことを特徴とする。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒径 $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ の微細球状銀粉 29~43 重量部と、平均粒径 $0.8\sim 3\mu\text{m}$ の粗粒球状銀粉または粗粒球状銀被覆ニッケル粉 $0.5\sim 12$ 重量部と、長径における平均粒径が $2\sim 5.5\mu\text{m}$ のフレイク状銀粉 26~41 重量部とを導電成分として含有する導電ペースト組成物。

【請求項 2】

平均粒径 $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ の微細球状銀粉 29~38 重量部と、平均粒径 $0.8\sim 2\mu\text{m}$ の粗粒球状銀粉 $3.5\sim 11.5$ 重量部と、長径における平均粒径が $2\sim 5\mu\text{m}$ のフレイク状銀粉 26.5~40.5 重量部とを導電成分として含有する導電ペースト組成物。

【請求項 3】

平均粒径 $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ の微細球状銀粉 29~43 重量部と、平均粒径が $2\sim 3\mu\text{m}$ でニッケル含有量が 20~60 原子%の粗粒球状銀被覆ニッケル粉 $0.8\sim 1.5$ 重量部と、長径における平均粒径が $2\sim 5\mu\text{m}$ のフレイク状銀粉 29~38 重量部とを導電成分として含有する導電ペースト組成物。

【請求項 4】

導電成分としてパラジウム粉 $0.5\sim 2$ 重量部を添加してなる請求項 1、2 または 3 に記載の導電ペースト組成物。

【請求項 5】

固形成分として屈服温度が $400\sim 550\text{ deg C}$ で熱膨張係数が $5\sim 9.5\times 10^{-6}/\text{ deg C}$ のガラスフリット $0.5\sim 2$ 重量部と、銅又は及び酸化銅 $0.5\sim 1.5$ 重量部とを含有する請求項 1、2、3 または 4 に記載の導電ペースト組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

diameter of average particle diameter $0.8\sim 3\mu\text{m}$ as conductive component of conductive paste composition contains flake silver powder 26~41 parts by weight of 2 - 5.5; μm as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1]

conductive paste composition . where average particle diameter in fine spherical shape silver powder 29~43 parts by weight of average particle diameter $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ and the coarse grain spherical shape silver powder or coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder $0.5\sim 12$ parts by weight and major diameter of average particle diameter $0.8\sim 3\mu\text{m}$ contains the flake silver powder 26~41 parts by weight of 2 - 5.5; μm as conductive component

[Claim 2]

conductive paste composition . where fine spherical shape silver powder 29~38 parts by weight of average particle diameter $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ and coarse grain spherical shape silver powder $3.5\sim 11.5$ parts by weight of the average particle diameter $0.8\sim 2\mu\text{m}$ and average particle diameter in major diameter contain flake silver powder 26.5~40.5 parts by weight of 2 - 5.5; μm as conductive component

[Claim 3]

fine spherical shape silver powder 29~43 parts by weight and average particle diameter of average particle diameter $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ with 2 - 3; μm the nickel content conductive paste composition . where coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder $0.8\sim 1.5$ parts by weight of 20 - 60 atom % and average particle diameter in the major diameter contain flake silver powder 29~38 parts by weight of 2 - 5; μm as conductive component

[Claim 4]

Adding palladium powder $0.5\sim 2$ parts by weight as conductive component , conductive paste composition . which it states in Claim 1 , 2 or 3 which becomes

[Claim 5]

As solid component yielding temperature with $400 - 550\text{ deg C}$ thermal expansion coefficient the glass frit $0.5\sim 2$ parts by weight of $5 - 9.5\times 10^{-6}/\text{ deg C}$ and Claim 1 , 2 , 3 which contains copper and/or copper oxide $0.5\sim 1.5$ parts by weight or the conductive paste composition . which is stated in 4

[Description of the Invention]

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、例えば電子工業で用いられている厚膜チップ抵抗器の電極を形成する場合などに使用する導電ペースト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

上記のような厚膜チップ抵抗器は、一般に次のような工程を経て製造される。

即ち、アルミナ基板上面に銀-パラジウム導電ペーストを印刷、乾燥、焼成して上面電極を形成した後に、その上面電極の一部に重なるようにルテニウム系抵抗ペーストを印刷、乾燥、焼成して抵抗体を形成する。

その抵抗体の上面にガラスペースト(プリコートガラス)を印刷、乾燥したのち温度約 600 deg C で焼成し、次いでレーザー光によって前記抵抗体の一部を破壊して抵抗値修正を行った後、再び抵抗体上にガラスペースト(オーバーコートガラス)を印刷、乾燥し、温度約 500~600 deg C で焼成する。

【0003】

次に、上記のアルミナ基板を小さなチップに切断し、ディッピングあるいはローラ等によって側面に銀-パラジウム導電ペーストを塗布し、乾燥後空气中で温度約 500~600 deg C で焼成して側面電極を形成する。

そして最後に、露出した上面電極および側面電極に、半田付け時の電極食われ防止のために、Ni メッキ、Sn-Pb メッキ等が施されて厚膜チップ抵抗器が作製される。

【0004】

そして最近では、コストダウンのために前記の上面電極と抵抗体を 1 回の焼成工程で形成する同時焼成が行われるようになった。

その同時焼成はアルミナ基板上に銀-パラジウム導電ペーストを印刷、乾燥し、その一部に重なるようにルテニウム系抵抗ペーストを印刷、乾燥し、温度約 850 deg C で焼成して上面電極と抵抗体を形成する方法である。

【0005】

しかし、上記の同時焼成をおこなった場合、上面電極と抵抗体の接合部付近の抵抗体に焼成時の熱収縮の差によりクラックが発生したり、導電ペースト成分と抵抗ペースト成分が焼成中に

【0001】

[Field of Industrial Application]

this invention when electrode of thick film chip resistor which is used with for example electronics industry is formed etc, regards conductive paste composition which is used.

【0002】

[Prior Art]

As description above thick film chip resistor is produced, passing by next kind of step generally.

Namely, it prints silver -palladium conductive paste in alumina substrate top, it dries, calcines and after forming top electrode, that it is piled up to portion of top electrode, it prints ruthenium resistive paste, it dries, calcines and forms resistor.

In top of resistor printing and after drying, glass paste (precoat glass) is calcined with temperature approximately 600 deg C, it destroys the portion of aforementioned resistor next with laser light and after correcting resistance, again on resistor it prints, dries glass paste (overcoat glass), calcines with temperature approximately 500 - 600 deg C.

【0003】

Next, it cuts off above-mentioned alumina substrate in small chip, the application does silver -palladium conductive paste in side face, with such as dipping or roller after drying in air calcines with temperature approximately 500 - 600 deg C and forms side face electrode.

And lastly, for electrode undercut prevention at time of soldering, Ni plating, Sn -Pb plating etc being administered by top electrode and side face electrode which are exposed, thick film chip resistor is produced.

【0004】

And recently, it reached point where aforementioned top electrode and simultaneous firing which forms resistor with baking step of one time are done because of cost reduction.

It is a method where simultaneous firing on alumina substrate silver -palladium conductive paste it prints, dries, that it is piled up to part of that, it prints, dries ruthenium resistive paste, calcines with temperature approximately 850 deg C and forms the top electrode and resistor.

【0005】

But, when above-mentioned simultaneous firing was done, crack to occur in resistor of joint vicinity of top electrode and resistor due to the difference of thermal contraction when calcining, conductive paste component and resistive paste

反応し、上面電極と抵抗体の重なり部分に発泡を生じたりして、抵抗値のバラツキや電流ノイズの悪化が生じたり、メッキ性の悪化が生じる問題があった。

【0006】

また、一般の導電ペーストにおいては、基板-電極間の接着強度の更なる向上が望まれているが、チップ抵抗器の場合、Ni メッキ工程におけるメッキ液の内部浸入およびメッキ時に発生する水素による接着層の劣化によって基板-電極間の接着強度は著しく低下する。

その接着強度を向上させるためには緻密な電極膜を形成しなければならない。

しかし、電極膜を緻密にすると、焼成中に抵抗体中のガラスが電極表面に滲みだし、メッキの付着性を著しく低下させる等の問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の問題点に鑑みて提案されたもので、厚膜チップ抵抗器等を製造する際の焼成時に熱収縮差によるクラックが生じたり、焼成中に抵抗体中のガラスが電極表面に滲みだすことなく、また基板と電極との接着強度の高い、更にはメッキ工程でのメッキ不良によりメッキ付着性がよくない場合でも電極食われのない導電ペースト組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために本発明による導電ペースト組成物は、以下の構成としたものである。

即ち、本発明による導電ペースト組成物は、導電成分として少なくとも平均粒径 0.05~0.4 μm の微細球状銀粉 29~43 重量部と、平均粒径 0.8~3 μm の粗粒球状銀粉または粗粒球状銀被覆ニッケル粉 0.5~12 重量部と、長径における平均粒径が 2~5.5 μm のフレーク状銀粉 26~41 重量部とを含有させたことを特徴とする。

【0009】

【作用】

component to react while calcining, causing foaming in overlapping part of top electrode and resistor, variation of resistance and deterioration of current noise occurring. There was a problem which deterioration of plateability occurs.

【0006】

In addition, improvement on that of adhesion strength between substrate -electrode is desired regarding general conductive paste, but in case of chip resistor, with hydrogen which occurs at time of interior penetration and plating of plating liquid in Ni plating step adhesion strength between substrate -electrode decreases considerably with deterioration of adhesive layer.

In order adhesion strength to improve, dense electrode film must be formed.

But, when electrode film is designated as dense, while calcining the glass in resistor oozing put out to electrode surface, adhesiveness of the plating was a or other problem which decreases considerably.

【0007】

[Problems to be Solved by the Invention]

Considering to above-mentioned problem, being something which is proposed, when producing thick film chip resistor etc this invention with heat shrinkage difference, when calcining crack does not occur, while calcining glass in the resistor are not times when oozing it puts out in electrode surface, in addition adhesion strength of substrate and electrode is high, Furthermore it designates that conductive paste composition which does not have electrode undercut even with when with plating step plating adhesiveness is not good due to plating deficiency is offered as objective.

【0008】

[Means to Solve the Problems]

In order to achieve above-mentioned objective conductive paste composition is something which is made configuration below with this invention.

Namely, with this invention as for conductive paste composition, it designates that average particle diameter at least in fine spherical shape silver powder 29~43 parts by weight of average particle diameter 0.05~0.4 μm and coarse grain spherical shape silver powder or coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder 0.5~12 parts by weight and major diameter of average particle diameter 0.8~3 μm as conductive component contains flake silver powder 26~41 parts by weight of 2 - 5.5 μm as feature.

【0009】

[Working Principle]

前記のクラック等が生じるのは、焼成時の上面電極と抵抗体の収縮のタイミングおよび上面電極の収縮量に起因する。

その電極の収縮速度は、使用する銀粉の粒径に依存し、一般に粒径が小さいほど収縮開始温度は低温側にシフトして収縮速度も速くなる。

一方、電極の収縮量は乾燥時の膜の充填性を向上させると減少する。

そのため、銀粉の比表面積が小さく、かつ表面の凹凸が少なく、しかも有機ビヒクルとよく濡れることが肝要である。

このことに鑑み、本発明者は、導電ペースト組成物に好適な導電成分の銀粉の最適な形状、粒径及びその配合量を見出し、上記の構成としたもので、それによって焼成時にクラック等が生じることのない良好な導電ペーストを提供することが可能となる。

[0010]

なお本発明の導電ペーストには前記の導電成分の他にビヒクルを混合するもので、そのビヒクルとしては、例えばセルロース系もしくはアクリル系の樹脂をテルピネオール等の溶剤に溶解させたもの等、従来公知のものが使用できる。

[0011]

前記の微細球状銀粉の球状とは、長短度(長径/短径)が 1~2.5 のものを指し、特にその長短度が 1~1.25 のものが、より好ましい。

球状のものをを用いるのは、球形でないと膜の焼結性が低下して好ましくないためである。

また微細球状銀粉の平均粒径を、 $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ としたのは、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ 未満であると、銀粉同士の凝集が起こりやすく、ビヒクル中の分散性が低下したり、ビヒクルの使用量が多くなってしまう。

また平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ を越えると、十分に緻密な膜が得られず好ましくないためである。

なお、ビヒクル等との混練性を考慮すると、微細球状銀粉の平均粒径は $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

[0012]

Aforementioned crack etc occurring originates in top electrode when calcining and timing of contraction of resistor and shrinkage of top electrode .

When contraction rate of electrode depends on particle diameter of silver powder which is used, particle diameter is small generally, contraction onset temperature shift doing in the low temperature side , contraction rate becomes quick.

On one hand, shrinkage of electrode when it improves, decreases the filling behavior of film when drying.

Because of that, specific surface area of silver powder is small, fact that at the same time relief of surface is little, furthermore organic vehicle well gets wet is necessary .

You consider to this, as for this inventor , discovering optimum shape , particle diameter and its blended amount of silver powder of preferred conductive component in conductive paste composition , being something which it makes above-mentioned configuration , it becomes possible to offer the satisfactory conductive paste which does not have fact that with that the crack etc occurs when calcining.

[0010]

Furthermore being something which mixes vehicle to other than the aforementioned conductive component in conductive paste of this invention , you can use, those of prior public knowledge such as for example cellulose type or those which melt resin of acrylic in terpineol or other solvent as vehicle .

[0011]

spherical shape of aforementioned fine spherical shape silver powder , degree of merits and demerits (major diameter /short diameter) points to 1 - 2.5 ones, especially degree of merits and demerits 1 - 1.25 ones, is more desirable.

Fact that those of spherical shape are used, unless it is a sphere , the sintering behavior of film decreasing, is because it is not desirable.

In addition as for designating average particle diameter of fine spherical shape silver powder , as $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$, when average particle diameter is under $0.05\mu\text{m}$, cohesion of the silver powder is easy to happen, dispersivity in vehicle decreases, amount used of vehicle becomes many.

In addition when average particle diameter exceeds $0.4\mu\text{m}$, is because dense film is not acquired by fully and is not desirable.

Furthermore, when kneading behavior of vehicle etc is considered, average particle diameter of fine spherical shape silver powder $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ extent is more desirable.

[0012]

粗粒球状銀粉または粗粒球状銀被覆ニッケル粉の長短度は、上記微細球状銀粉の場合と同様であり、平均粒径を $0.8\sim 3\mu\text{m}$ としたのは、 $0.8\mu\text{m}$ 未満であると膜の焼結性を抑える効果が殆どなく、また平均粒径が $3\mu\text{m}$ を越えると焼成膜の緻密性が著しく低下し、アルミナ基板等との接着強度が弱くなり好ましくないためである。

なお上記の平均粒径は、粗粒球状銀粉にあつては $0.8\sim 2\mu\text{m}$ 、粗粒球状銀被覆ニッケル粉にあつては $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

【0013】

粗粒球状銀粉と粗粒球状銀被覆ニッケル粉は、いずれを使用してもよいが、銀被覆ニッケル粉を使用した場合には、電極膜自体の耐半田食われ性を向上させることができるので、より好ましい。

又その銀被覆ニッケル粉のニッケル含有量は $20\sim 60$ 原子%の範囲が好ましく、 20 原子%未満であると半田付け時の電極食われを防ぐ効果が低下し、 60 原子%を越えると電極膜の焼結性が低下する。

【0014】

銀被覆ニッケル粉の製法は適宜であるが、例えば無電解メッキ法等で製造することができる。

具体的には、例えば予めニッケル粉を分散させた水素化ホウ素ナトリウム、アスコルビン酸等の水溶液中に銀イオンを含む溶液を攪拌しながら添加すればよく、ニッケル粉の量をコントロールすることによって任意の銀被覆量を有する銀被覆ニッケル粉が得られる。

また例えば、蒸着法によっても製造することが可能であり、具体的には例えばニッケル粉充填層中に加熱蒸発させた銀蒸気を通過させればよく、その蒸着時間をコントロールすることによって任意の量の銀を被覆したニッケル粉が得られる。

【0015】

フレーク状銀粉は、前述のように長径における平均粒径が $2\sim 5.5\mu\text{m}$ の範囲のものを使用する。

その長径における平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満であると、均一な混合が困難となる上に乾燥時の膜の

When as for degree of merits and demerits of coarse grain spherical shape silver powder or coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder, being similar to case of above-mentioned fine spherical shape silver powder, as for designating average particle diameter as $0.8 - 3\mu\text{m}$, when it is under $0.8\mu\text{m}$, there is not an effect which holds down sintering behavior of film almost, in addition average particle diameter exceeds $3\mu\text{m}$, fineness of baked film decreases considerably, Is because adhesion strength of alumina substrate etc becomes weak and is not desirable.

Furthermore as for above-mentioned average particle diameter, there being a coarse grain spherical shape silver powder, $0.8 - 2\mu\text{m}$, coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder, $2 - 3\mu\text{m}$ extent are more desirable.

【0013】

coarse grain spherical shape silver powder and coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder may use whichever, but when silver sheath nickel powder is used, resistance solder undercut characteristic of electrode film itself it can improve because, it is more desirable.

In addition when nickel content of silver sheath nickel powder range of $20 - 60$ atom % is desirable, it is under 20 atom %, effect which prevents electrode undercut at time of soldering decreases, when it exceeds 60 atom %, the sintering behavior of electrode film decreases.

【0014】

production method of silver sheath nickel powder is appropriate, but it can produce with the for example nonelectrolytic plating method etc.

silver sheath nickel powder which possesses silver coating amount of option by fact that concretely, while agitating solution which includes silver ion in the sodium borohydride, ascorbic acid or other aqueous solution which for example beforehand disperses nickel powder, if it should have added, controls quantity of nickel powder is acquired.

In addition being possible to produce even with for example vapor deposition method, sheath is done nickel powder which is acquired silver of quantity of the option by fact that if silver vapor which heating and evaporation is done concretely in for example nickel powder packing layer should have been made to pass, vapor deposition time controls.

【0015】

As for flake silver powder, aforementioned way average particle diameter in major diameter use those of range of $2 - 5.5\mu\text{m}$.

When average particle diameter in major diameter is under $2\mu\text{m}$, in addition to the fact that uniform mixing becomes

充填率を向上させる効果が少ない。

また $5.5\mu\text{m}$ を越えると焼成膜の緻密性が著しく低下し、しかもスクリーン印刷等を行う際にスクリーンの目詰まりを生じ易くなるためである。

さらに電極膜の収縮特性を考慮すると、 $2.5\sim 5\mu\text{m}$ の範囲のものがより好ましい。

またフレーク状銀粉の長短度は $1\sim 5$ 、更に好ましくは $1\sim 3.5$ の範囲内のものを用いるとよく、厚さは $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1\sim 1.2\mu\text{m}$ のものを使用するとよい。

【0016】

上記の微細球状銀粉、粗粒球状銀粉または粗粒球状銀被覆ニッケル粉、およびフレーク状銀粉の配合量は、前記のように微細球状銀粉を 29~43 重量部、粗粒球状銀粉または粗粒球状銀被覆ニッケル粉を 0.5~12 重量部、フレーク状銀粉を 26~41 重量部とする。

【0017】

微細球状銀粉を 29~43 重量部としたのは、29 重量部未満であると、電極膜がポーラスとなり、アルミナ基板等との接着強度が低下したり、導電抵抗値が上昇したりして好ましくなく、また 43 重量部を越えると、焼成膜が緻密になりすぎ、焼結時の電極の収縮率が大きくなり過ぎるため抵抗体ガラスのしみ出しやクラックが発生しやすくなるためである。

【0018】

粗粒球状銀粉または粗粒球状銀被覆ニッケル粉を、0.5~12 重量部の範囲内としたのは、0.5 重量部未満では焼成膜の緻密性をコントロールすることが難しく、12 重量部を越えると焼成膜の緻密性が著しく低下して好ましくないためである。

【0019】

フレーク状銀粉を 26~41 重量部の範囲内としたのは、41 重量部を越えると焼成膜の緻密性が低くなり接着強度が低下し、導電抵抗値が上昇してしまい好ましくなく、また 26 重量部未満であると焼成時の収縮が大きくなり過ぎてクラックが発生し易くなるためである。

difficult, fill factor of film when drying effect which improves is little.

In addition when it exceeds $5.5\mu\text{m}$, it is likely to cause the plugging of screen occasion where fineness of baked film decreases considerably, is furthermore because does screen printing etc.

Furthermore when shrink property of electrode film is considered, those of range of $2.5\sim 5\mu\text{m}$ are more desirable.

In addition degree of merits and demerits of flake silver powder $1\sim 5$, furthermore should have used those inside range of preferably $1\sim 3.5$, thickness $0.05\sim 2\mu\text{m}$, furthermore those of preferably $0.1\sim 1.2\mu\text{m}$ should have been used.

【0016】

blended amount of above-mentioned fine spherical shape silver powder, coarse grain spherical shape silver powder or coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder, and flake silver powder, the aforementioned way fine spherical shape silver powder 29 - 43 parts by weight, coarse grain spherical shape silver powder or coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder designates 0.5- 12 parts by weight, flake silver powder as 26 - 41 parts by weight.

【0017】

As for those where fine spherical shape silver powder is designated as 29 - 43 parts by weight, when it is under 29 parts by weight, electrode film to become porous, adhesion strength of the alumina substrate etc decreasing, conduction resistance rising, when it is not desirable, in addition exceeds 43 parts by weight, baked film becomes too dense, Because shrinkage ratio of electrode when sintering becomes too large, is because exuding and crack of resistor glass it becomes easy to occur.

【0018】

When as for designating coarse grain spherical shape silver powder or coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder, as inside range of 0.5- 12 parts by weight, under 0.5 parts by weight it is difficult, exceeds 12 parts by weight to control fineness of baked film, fineness of baked film decreasing considerably, is because it is not desirable.

【0019】

When as for those where flake silver powder is designated as inside range of 26- 41 parts by weight, when it exceeds 41 parts by weight, fineness of baked film becomes slow and adhesion strength decreases, conduction resistance rises and is not desirable, in addition it is under 26 parts by weight, contraction when calcining becoming too large, is because crack it is likely to occur.

【0020】

なお粗粒球状銀粉を用いる場合には、微細球状銀粉を 29~38 重量部、粗粒球状銀粉を 3.5~11.5 重量部、フレーク状銀粉を 26.5~40.5 重量部の範囲とするのがより好ましく、また粗粒球状銀被覆ニッケル粉を用いる場合には、微細球状銀粉を 29~43 重量部、粗粒球状銀被覆ニッケル粉を 0.8~1.5 重量部、フレーク状銀粉を 29~38 重量部の範囲とするのがより好ましい。

【0021】

次に、上記以外の導電成分として、パラジウム粉を添加してもよい。

そのパラジウム粉は必ずしも添加しなくてもよいが、銀の硫化を防ぐため、例えば電極等を形成する銀が空気中の硫黄性ガス等により硫化されて電極が断線するおそれがあるような場合には添加するのが望ましい。

その添加量は、0.5~2 重量部程度が好ましい。

それよりも少ないと硫化を防ぐ効果が少なく、あまり多いと材料コストが増大するためである。

またパラジウム粉の粒径については、特に制限はなく、一般に使用される 0.05~3 μ m 程度のものよい。

【0022】

また基板と電極との接着強度を高めるために、固形成分としてガラスフリットや、無機結合剤として銅または酸化銅もしくはその両方を添加するとよい。

その場合、ガラスフリットとしては屈服温度が 400~550 deg C でかつ、熱膨張係数が $5\sim9.5 \times 10^{-6}/\text{deg C}$ 程度のものを使用するとよい。

【0023】

ガラスフリットの屈服温度を 400~550 deg C の範囲としたのは、屈服温度が 400 deg C 未満では電極表面にガラスが浮き出たり、電極膜中に気泡が入ったりして、メッキ付け性の低下や導電抵抗値が上昇する等の不具合が生じるおそれがあり、また屈服温度が 550 deg C を越えると、ガラスが充分流動化せず銀の焼結および銅とアルミナ基板の反応を促進する効果が得られないためである。

【0020】

Furthermore when coarse grain spherical shape silver powder is used, fine spherical shape silver powder 29 - 38 parts by weight, coarse grain spherical shape silver powder it is more desirable to designate 3.5 - 11.5 parts by weight, flake silver powder as range of 26.5 - 40.5 parts by weight, in addition when coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder is used, fine spherical shape silver powder 29 - 43 parts by weight, coarse grain spherical shape silver sheath nickel powder it is more desirable to designate 0.8 - 1.5 parts by weight, flake silver powder as range of 29 - 38 parts by weight.

【0021】

Next, it is possible to add palladium powder as conductive component other than description above.

It is not necessary, to add palladium powder always, but in order to prevent sulfide of silver, silver which forms for example electrode etc sulfide being done by sulfur characteristic gas etc in air, the electrode is a possibility line break of doing it is kind of when it is desirable to add.

As for addition quantity, 0.5 - 2 parts by weight extent are desirable.

When it is little in comparison with that when effect which prevents sulfide is less, is many excessively is because material cost increases.

In addition there is not especially restriction concerning particle diameter of palladium powder, it is possible to be something of 0.05 - 3 μ m extent which are used generally.

【0022】

In addition in order to raise adhesion strength of substrate and electrode, as glass frit and inorganic binder as solid component copper or copper oxide or the both should have been added.

In that case, yielding temperature and, thermal expansion coefficient those of $5\sim9.5 \times 10^{-6}/\text{deg C}$ extent should have been used with 400 - 550 deg C as glass frit.

【0023】

As for designating yielding temperature of glass frit as range of 400 - 550 deg C, yielding temperature under 400 deg C glass comes to the surface in electrode surface, gas bubble enters in electrode film, when there is a possibility or other disadvantage where decrease and conduction resistance of plating attaching characteristic rise occurring, in addition yielding temperature exceeds 550 deg C, is because effect where glass does not do and satisfactory fluidizing promotes reaction of sintering and copper and alumina substrate of the silver is not acquired.

【0024】

またガラスフリットの熱膨張係数を $5 \sim 9.5 \times 10^{-6} / \text{deg C}$ としたのは、ガラスフリットの熱膨張係数がアルミナ基板等の熱膨張係数(約 $7 \times 10^{-6} / \text{deg C}$)と大きく異なると、熱エージングや冷熱サイクルによってガラス相に過大な応力が生じて接着強度が低下する不具合が生じるためである。

【0025】

ガラスフリットの種類は特に限定されず、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系、 $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系等の種々のものが使用できる。

なお、前記ガラスフリットには、Ni メッキによるガラス相の強度劣化を抑えるため、 TiO_2 を含んだものがより好適である。

その TiO_2 の含有量は3~10重量%程度がよい。

3重量%未満ではガラス相の耐酸性を向上させる効果が少なく、10重量%を越えるとガラスの屈服温度が高くなり過ぎるためである。

【0026】

ガラスフリットの平均粒径は、一般に $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ のものが使用される。

またガラスフリットの配合量は0.5~2重量部程度が好ましい。

0.5重量部未満では電極とアルミナ基板の接着強度が低下し、2重量部を越えるとガラスの滲み出しが生じやすくなるためである。

【0027】

さらに、必要に応じて前記のように銅粉または酸化銅もしくはその両者を無機結合剤として添加するとよく、その添加量は0.5~1.5重量部程度が好ましい。

、0.5重量部未満であると電極とアルミナ基板との接着強度が低下してしまい、また1.5重量部を越えると抵抗値や抵抗温度係数等の抵抗体特性を劣ってしまうためである。

【0028】

【実施例】

silver is not acquired.

[0024]

In addition what thermal expansion coefficient of glass frit is designated as $5 \sim 9.5 \times 10^{-6} / \text{deg C}$, when thermal expansion coefficient of glass frit differs alumina substrate or other thermal expansion coefficient (Approximately $7 \times 10^{-6} / \text{deg C}$) with largely, with heat ageing and cooling and heating cycle excessive stress occurring in glass phase, is because disadvantage where adhesion strength decreases occurs.

[0025]

types of glass frit especially cannot be limited, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system and $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ system, can use $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ or other various ones.

Furthermore, in order to hold down strength deterioration of glass phase with the Ni plating, those which include TiO_2 are more ideal in the aforementioned glass frit.

content of TiO_2 3 - 10 weight % extent is good.

When under 3 wt% acid resistance of glass phase effect which improves is little, exceeds 10 weight % is because yielding temperature of glass becomes too high.

[0026]

As for average particle diameter of glass frit, those of $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ are used generally.

In addition blended amount of glass frit 0.5 - 2 parts by weight extent is desirable.

0.5 When under parts by weight adhesion strength of electrode and alumina substrate decreases, exceeds 2 parts by weight is because exuding of glass it becomes easy to occur.

[0027]

Furthermore, according to need aforementioned way it should have added the copper powder or copper oxide or both, as inorganic binder addition quantity 0.5 - 1.5 parts by weight extent is desirable.

When, it is under 0.5 parts by weight, when adhesion strength of electrode and alumina substrate decreases, in addition exceeds 1.5 parts by weight is because resistance and the temperature coefficient of electrical resistance or other resistor characteristic it is inferior.

[0028]

[Working Example(s)]

以下、本発明による導電ペースト組成物の具体的な実施例および比較例について説明する。

なお後述する実施例および比較例では、以下の銀粉およびガラスフリット等を用いた。

【0029】

銀粉としては、微細球状銀粉、粗粒球状銀粉、粗粒フレーク状銀粉を含めて下記表 1 に示すものを使用した。

なお球状銀粉としては自社製のものを使用し、またフレーク状銀粉としては、平均粒径 1~2 μm の球状銀粉をアトライターミルにより任意時間処理してフレーク状に形成したものを使用した。

それらの銀粉の種類と粒子形状および平均粒径を下記表 1 にまとめて示す。

【0030】

表 1

| 銀粉の種類 | 粒子形状 | 平均粒径 (μm) |
|-------|-------|------------------------|
| S 1 | 球 状 | 0. 1 |
| S 2 | 球 状 | 0. 3 |
| S 3 | 球 状 | 0. 8 |
| S 4 | 球 状 | 1 |
| S 5 | 球 状 | 1. 5 |
| S 6 | 球 状 | 2 |
| F 1 | フレーク状 | 2. 5 |
| F 2 | フレーク状 | 4 |
| F 3 | フレーク状 | 5 |
| F 4 | フレーク状 | 6 |

【0031】

なお上記表中の球状銀粉 S1~S6 は、いずれも長短度(長径/短径)が 1~1.25 の球状である。

またフレーク状銀粉 F1~F4 の表中の平均粒径は、長径の平均粒径であり、走査型電子顕微鏡により直接測定して求めたものである。

Below, you explain with this invention concerning exemplary Working Example and Comparative Example of conductive paste composition .

Furthermore with Working Example and Comparative Example which it mentions later, silver powder and the glass frit etc below were used.

[0029]

As silver powder , including fine spherical shape silver powder , coarse grain spherical shape silver powder , coarse grain flake silver powder , you used those which it shows inbelow-mentioned Table 1 .

Furthermore as spherical shape silver powder you used those of our supplied , in additionas flake silver powder , option time treating spherical shape silver powder of average particle diameter 1~2;mu m with attritor mill , you used those which it formed in flake .

Collecting types and particle form and average particle diameter of those silver powder to thebelow-mentioned Table 1 , it shows.

[0030]

[0031]

Furthermore as for spherical shape silver powder S1~S6 of above-mentioned in the table , in eachcase degree of merits and demerits (major diameter /short diameter) is 1 - 1.25 spherical shape .

In addition average particle diameter of in the table of flake silver powder F1~F4, with average particle diameter of the major diameter , direct measurement doing with scanning electron microscope , is something which it sought.

また各フレーク状銀粉は、いずれも長短度が1~3.5の範囲内で、厚さが0.1~1.2 μm の鱗片状のものである。

【0032】

銀被覆ニッケル粉としては、無電解メッキ法によって作製した種々のものを使用した。

それらの平均粒径と銀被覆量を下記表 2 にまとめて示す。

なお、形状はいずれも球状である。

【0033】

In addition as for each flake silver powder, in each case degree of merits and demerits inside 1 - 3.5 ranges, thickness is something of flaky of 0.1 - 1.2; μm .

[0032]

As silver sheath nickel powder, various ones which are produced with nonelectrolytic plating method were used.

Collecting those average particle diameter and silver coating amount to below-mentioned Table 2, it shows.

Furthermore, shape in each case is spherical shape.

[0033]

表 2

| 銀被覆ニッケル粉の種類 | 平均粒径 (μm) | 銀被覆量 (原子%) |
|-------------|------------------------|------------|
| N 1 | 2. 3 | 5 |
| N 2 | 2. 5 | 2 5 |
| N 3 | 2. 1 | 4 5 |
| N 4 | 2. 8 | 7 0 |

【0034】

また、ガラスフリットとしては下記表 3 に示す組成のものを用意した。

屈服温度、熱膨張係数を併せて表中に示す。

なお、ガラスフリットの平均粒径はいずれも1~2.5 μm であった。

【0035】

[0034]

In addition, those of composition which is shown in below-mentioned Table 3 as glass frit were prepared.

Yielding temperature, thermal expansion coefficient is shown together in in the table.

Furthermore, average particle diameter of glass frit in each case was 1 - 2.5; μm .

[0035]

表 3

| 種類 | 主成分組成 (重量%) | | | | 屈服温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 熱膨張係数 10 ⁻⁶ / $^{\circ}\text{C}$ |
|-----|-------------|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--|
| | PbO | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | | |
| G 1 | 69.2 | 8.7 | 3.3 | 5.8 | 4 2 5 | 8. 1 |
| G 2 | 55.3 | 9.9 | 20 | 7.1 | 4 9 1 | 6. 2 |

【0039】

〔比較例〕

上記実施例 1~16 に対する比較例 1~9 として下記表 5 に示す配合比率よりなるペーストを作成した。

[0039]

〔Comparative Example 〕

paste which consists of mixing ratio which is shown in the below-mentioned Table 5 as Comparative Example 1~9 for above-mentioned Working Example 1~16 was drawn up.

なお、そのペーストの作製要領や他の条件は上記実施例の場合と同様である。

Furthermore, production main point and other condition of paste are similar to case of above-mentioned Working Example .

【0040】

[0040]

表 5

| 比較例 | 微細球状銀粉 | 銀又は銀被覆Ni粉 | フレーク状銀粉 | ガラスフリット | 無機結合剤 | Pd粉 | ビヒクル |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|---------|
| | 種 重量 類 部 | 種 重量 類 部 | 種 重量 類 部 | 種 重量 類 部 | 種 重量 類 部 | 重量 部 | 重量 部 |
| 1 | S1 37 | — — | F1 37 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 23.2 |
| 2 | S1 21.9 | S5 10.9 | F1 40.2 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 24.2 |
| 3 | S2 28.8 | S5 21.6 | F3 21.6 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 25.2 |
| 4 | S1 44.4 | S5 29.6 | — — | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 23.2 |
| 5 | — — | S5 36.5 | F1 36.5 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 24.2 |
| 6 | S4 40 | N3 1 | F2 33 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 23.2 |
| 7 | S2 37 | N3 1 | F4 37 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 22.2 |
| 8 | S2 37 | N1 1 | F1 37 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 22.2 |
| 9 | S2 33 | N4 1 | F1 39 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 24.2 |

【0041】

上記実施例 1~16 および比較例 1~9 で得られたペーストを用いて接着強度、クラックの発生、ガラスの滲みだしの程度を調べた。

[0041]

extent of oozing putting out of occurrence and glass of the adhesion strength , crack was inspected making use of above-mentioned Working Example 1~16 and the paste which is acquired with Comparative Example 1~9.

その結果を下記表 6 および表 7 に示す。

Result is shown in below-mentioned Table 6 and Table 7 .

【0042】

[0042]

表 6

| 実施例 | 接着強度 (N/4mm ²) | | クラック | ガラスの しみだし |
|-----|----------------------------|--------|------|--------------|
| | 初期 | エージング後 | | |
| 1 | 71.5 | 68.2 | ○ | ○ |
| 2 | 65.2 | 62.6 | ○ | ○ |
| 3 | 75.1 | 70 | ○ | ○ |
| 4 | 68.8 | 66.1 | ○ | ○ |
| 5 | 70.3 | 65.5 | ○ | ○ |
| 6 | 66.7 | 62.4 | ○ | ○ |
| 7 | 70.1 | 63.8 | ○ | ○ |
| 8 | 65.6 | 60.9 | ○ | ○ |
| 9 | 67.5 | 61.3 | ○ | ○ |
| 10 | 68.2 | 64 | ○ | ○ |
| 11 | 67.8 | 64.8 | ○ | ○ |
| 12 | 68.1 | 62.9 | ○ | ○ |
| 13 | 71.6 | 66.6 | ○ | ○ |
| 14 | 70.8 | 65.1 | ○ | ○ |
| 15 | 69.7 | 65.3 | ○ | ○ |
| 16 | 74.5 | 69 | ○ | ○ |

【0043】

[0043]

表 7

| 比較例 | 接着強度 (N/4mm ²) | | クラック | ガラスの しみだし |
|-----|----------------------------|--------|------|--------------|
| | 初期 | エージング後 | | |
| 1 | 75.3 | 71.5 | ○ | × |
| 2 | 55.9 | 51.1 | × | ○ |
| 3 | 53.8 | 49.3 | × | ○ |
| 4 | 67.4 | 61.6 | × | ○ |
| 5 | 48.7 | 43.2 | × | ○ |
| 6 | 57.5 | 51.3 | × | ○ |
| 7 | 56.1 | 50.4 | × | ○ |
| 8 | 69.9 | 66.6 | ○ | ○ |
| 9 | 51.8 | 44.6 | × | ○ |

【0044】

[0044]

なお上記の接着強度は以下のようにして調べた。

Furthermore you inspected above-mentioned adhesion strength like below.

先ず、純度 96 重量%の 1 インチ角のアルミナ基板(京セラ株式会社製商品名 A473)上に、前記実施例および比較例で得られたペーストを、焼成時の厚さが約 $8\mu\text{m}$ となるように 2mm 角のパッドをスクリーン印刷したものを、温度 120 deg C で 15 分間乾燥したのちに、ベルト式連続焼成炉によりピーク温度 850 deg C \times 9 分間焼成し、そのパッド上に厚さ $5\mu\text{m}$ のニッケルメッキを施したのちに、直径 0.65mm のスズメッキ銅線を 63 重量%Sn-37 重量%Pd 半田で半田付けした。

【0045】

次に、上記のスズメッキ銅線をパッド端部で基板に対して直角に折曲げ、引っ張り試験機により、基板を固定したままでスズメッキ銅線を引っ張って接着強度を測定した。

なお、上記の引っ張り試験は半田付け直後のもの(初期強度)と、半田付けしたのち温度 150 deg C で 24 時間エージング処理を行ったもの(エージング強度)との 2 種類の試料について測定した。

【0046】

上記の初期強度およびエージング強度は、ともに $60(\text{N}/4\text{mm}^2)$ 以上あれば実用に供することができるもので、本発明による実施例 1~16 のペーストはいずれも $60(\text{N}/4\text{mm}^2)$ 以上であった。

これに対し、比較例 2、3、5~7、9 のものは 60 以下で実用に供することができないことが分かった。

【0047】

またクラックの有無については以下の要領で調べた。

すなわち、上記の接着強度試験で形成した 2mm 角のパッドの代わりに 1.5mm 角の複数個のパッドをスクリーン印刷し乾燥した後に、隣り合うパッド間(距離は 1mm)に自社製の抵抗ペースト(商品名 R-12SX)を焼成膜厚が $8\mu\text{m}$ になるようにスクリーン印刷し乾燥した後に焼成して同時焼成試験片を作った。

【0048】

その同時焼成試験片の電極と抵抗体との接合付近にクラックが発生しているか否かを走査型電子顕微鏡により調べた。

First, in order on alumina substrate (Kyocera Corporation (DB 69-055-7624) make tradename A473) of 1 inches-square of purity 96weight %, paste which is acquired with aforementioned Working Example and Comparative Example , for thickness whencalcining to become approximately $8\mu\text{m}$, those which pad of 2 mm square screen printing are done, 15 min after drying, peak temperature 850 deg C \times 9 min arecalcined with temperature 120 deg C with belt type continual sintering furnace , After administering nickel plating of thickness $5\mu\text{m}$ on pad , the[suzumekki] copper wire of diameter 0.65mm soldering was done with 63 weight %Sn -37weight %Pd solder .

【0045】

Next, you bent above-mentioned [suzumekki] copper wire to right angle with the pad end vis-a-vis substrate , pulling [suzumekki] copper wire with while fixed the substrate with tensile tester , you measured adhesion strength .

Furthermore, it measured above-mentioned tensile test those immediatelyafter soldering (initial stage intensity) with, soldering after doing, those which did 24hour aging with temperature 150 deg C (aging intensity) with concerning specimen of 2 kinds .

【0046】

As for above-mentioned initial stage intensity and aging intensity , if together $60(\text{N}/4\text{mm}^2)$ or more it is, being something which in utility offering/accompanying it is possible, with this invention paste of Working Example 1~16 in each case was $60(\text{N}/4\text{mm}^2)$ or more.

Vis-a-vis this, as for those of Comparative Example 2, 3 , 5~7, 9 it understood that it cannotoffer to utility with 60 or less.

【0047】

In addition you inspected with main point below concerning presence or absence of crack .

screen printing it did pad of plurality of 1.5 mm square in place of the pad of 2 mm square which were formed with namely, above-mentioned adhesion strength test after drying, in order baked film thick to become $8\mu\text{m}$, the screen printing it did resistive paste (tradename R-12SX) of our supplied in (As for distance 1 mm) between pad which is adjacent after drying, calcining, it made simultaneous firing test piece .

【0048】

whether or not where crack occurs in connecting vicinity of electrode and resistor of simultaneous firing test piece was inspected with scanning electron microscope .

前記表 6 および表 7 には、クラックが認められなかったものに○印を、認められたものには×印を付したもので、本発明による実施例 1~16 においては、いずれもクラックが認められなかった。

これに対し、比較例 2~7 および 9 においてはクラックが生じていた。

【0049】

さらにガラスの滲みだしに関しては、上記のクラックの有無を調べた場合と同様に同時焼成試験片を使用し、電極(パッド)と抵抗体との接合部付近について EDX による面分析によりガラスの滲みだしを評価した。

前記表 6 および表 7 には、ガラスの滲みだしがなかったものに○印を、滲みだしがあったものに×印を付したもので、本発明による実施例 1~16 においては、いずれもガラスの滲みだしが認められなかった。

これに対し、比較例 1 においてはガラスの滲みだしが認められた。

【0050】

またガラスフリットは、屈服温度が 400~550 deg C でかつ、熱膨張係数が $5 \sim 9.5 \times 10^{-6} / \text{deg C}$ の特性を有するものが好ましく、又そのガラスフリットの添加量は 0.5~1.5 重量部、無機結合剤は 0.5~1.5 重量部が好適であることを確認した。

【0051】

なお前記実施例および比較例で得られたペーストの耐半田性についても以下の要領で試験を行った。

即ち、前記の接着強度試験で形成したパッドの代わりに幅 0.5mm、延べ長さ 50mm の回路パターンをスクリーン印刷したものを前記と同様の要領で焼成して電極を形成し、その電極を形成した導体パターン試料を温度 $250 \pm 5 \text{ deg C}$ に保った 2 重量%Ag-62 重量%Sn-36 重量%Pb 組成の半田浴中に 10 秒間浸漬したのちに引き上げることを繰り返し行い、電極の抵抗値が測定できなくなるほどに抵抗値が高くなるまでの浸漬回数の多寡により耐半田性を評価した。

【0052】

In aforementioned Table 6 and Table 7, in those which can recognize 0 symbol, in those where it cannot recognize crack being something which attaches, none crack could recognize X mark with this invention regarding Working Example 1~16.

crack occurred vis-a-vis this, regarding Comparative Example 2~7 and 9.

【0049】

You put out glass oozing with EDX with surface analysis furthermore you used simultaneous firing test piece in same way, as case where presence or absence of the above-mentioned crack was inspected in regard to oozing putting out of glass, electrode (pad) with concerning joint vicinity of resistor the evaluation.

In aforementioned Table 6 or Table 7, in those which do not have oozing putting out of glass 0 symbol, in those which have the oozing putting out being something which attaches, none oozing putting out of glass could recognize X mark with this invention regarding Working Example 1~16.

It could recognize oozing putting out of glass vis-a-vis this, regarding Comparative Example 1.

【0050】

In addition as for glass frit, yielding temperature and, those where the thermal expansion coefficient has characteristic of $5 - 9.5 \times 10^{-6} / \text{deg C}$ was desirable with 400 - 550 deg C, in addition as for addition quantity of glass frit as for 0.5 - 1.5 parts by weight, inorganic binder verified that 0.5 - 1.5 parts by weight are ideal.

【0051】

Furthermore it tested with main point below concerning solder resistance of paste which is acquired with aforementioned Working Example and Comparative Example.

Namely, in place of pad which was formed with aforementioned adhesion strength test calcining those which circuit pattern of width 0.5mm, stretch length 50mm screen printing are done with main point which is similar to description above, it forms electrode, 10 second after soaking, it repeats fact that it pulls up in solder bath of 2 wt% Ag - 62 weight %Sn - 36 weight %Pb composition which maintain conductor pattern specimen which formed electrode at temperature $250 \pm 5 \text{ deg C}$, action, It cannot measure resistance of electrode and until resistance becomes high in extent which becomes, solder resistance evaluation was done with quantity of dipping number of times.

【0052】

その結果、銀被覆ニッケル粉を用いた実施例 6~10 のペーストにおいては、いずれも 10 回以上浸漬しても電極の抵抗値を測定することができ、銀被覆ニッケル粉を用いたものは特に耐半田性がよいことが分かった。

これは銀被覆ニッケル粉を用いることによって電極膜自体の耐半田食われ性が改善されるためであり、又それによってメッキ工程でのメッキ不良によりメッキ付着性がよくない場合でも電極食われを防止することが可能となる。

また比較例 6、7、9 のように銀被覆ニッケル粉を用いたものについても上記と同様であったが、比較例 8 のように銀被覆量の少ない前記の N1 を用いたものは数回浸漬するまでに電極の抵抗値を測定することができなくなり、銀被覆量が少ないと耐半田性が低下することが確認できた。

【0036】

〔実施例〕

実施例 1~16 として、上記の銀粉または銀被覆ニッケル粉の中から適宜選択し、それにガラスフリット、無機結合剤、パラジウム(Pd)粉、ビヒクルとを 3 本ロールミルで混練して種々のペーストを作成した。

それらの各実施例における配合比率を下記表 4 に示す。

【0037】

As a result, in each case 10 times or more soaking, was possible regarding the paste of Working Example 6~10 which uses silver sheath nickel powder, to measure resistance of the electrode, as for those which use silver sheath nickel powder it understood that the especially solder resistance is good.

As for this being because resistance solder undercut characteristic of electrode film itself is improved by fact that silver sheath nickel powder is used it becomes possible to prevent electrode undercut even with when in addition with plating step plating adhesiveness is not good with that due to plating deficiency.

In addition like Comparative Example 6, 7, 9 it was similar to description above concerning those which use silver sheath nickel powder, but like Comparative Example 8 when as for those which use aforementioned N1 where silver coating amount is little until several times it soaks, it becomes impossible to measure resistance of electrode, silver coating amount is little, you could verify that solder resistance decreases.

[0036]

〔Working Example 〕

As Working Example 1~16, it selected appropriately from above-mentioned silver powder, or midst of silver sheath nickel powder to that kneaded glass frit, inorganic binder, palladium (Pd) powder, vehicle with 3-roll mill and drew up various paste.

mixing ratio in those each Working Example is shown in below-mentioned Table 4.

[0037]

表 4

| 実施例 | 微細球状銀粉 | 銀又は銀被覆Ni粉 | フレーク状銀粉 | ガラスフリット | 無機結合剤 | Pd粉 | ビヒクル |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|---------|---------|
| | 種 重量 類 部 | 種 重量 類 部 | 種 重量 類 部 | 種 重量 類 部 | 種 重量 類 部 | 重量 部 | 重量 部 |
| 1 | S1 29.2 | S3 3.6 | F1 40.2 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 24.2 |
| 2 | S2 29.5 | S3 7.9 | F1 34.6 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 25.2 |
| 3 | S1 33.8 | S5 4.4 | F1 36.8 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 22.2 |
| 4 | S2 34.3 | S5 7 | F3 28.7 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 27.2 |
| 5 | S1 38 | S6 11.4 | F3 22.6 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 21.2 |
| 6 | S1 32 | N2 0.8 | F1 38 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 26.4 |
| 7 | S1 36 | N2 0.8 | F1 36 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 24.4 |
| 8 | S1 37.5 | N2 1 | F2 37.5 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 21.2 |
| 9 | S2 40 | N3 1 | F2 33 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 23.2 |
| 10 | S2 43 | N3 1.5 | F2 29 | G2 1 | CuO 0.8 | 1 | 23.7 |
| 11 | S1 33 | S5 8 | F1 33 | G1 0.5 | CuO 0.5 | 0.5 | 24.5 |
| 12 | S1 33 | S5 8 | F1 33 | G2 0.5 | Cu ₂ O 0.5 | 0.5 | 24.5 |
| 13 | S1 33 | S5 8 | F1 33 | G1 1 | CuO 1 | 1 | 23 |
| 14 | S1 33 | S5 8 | F3 33 | G2 1 | Cu ₂ O 1 | 1.5 | 22.5 |
| 15 | S1 33 | S5 8 | F3 33 | G2 1.5 | Cu 1 | 1 | 22.5 |
| 16 | S1 33 | S5 8 | F1 33 | G1 2 | CuO 1.5 | 2 | 20.5 |

【0038】

なお、上記実施例においては無機結合剤として、表中にも記載したように試薬一級の酸化第一銅(Cu₂O)または試薬 1 級の酸化第二銅(CuO)もしくは金属銅粉を用いた。

またパラジウム粉としては、平均粒径 0.3 μm の球状のもの(自社製;商品名 SPF-030)を用いた。

さらに、ビヒクルとしては、エチルセルロースを 15 重量%溶解したテルピネオールを用いた。

【0053】

【発明の効果】

以上説明したように本発明による導電ペースト組成物は、導電成分として微細球状銀粉と、粗粒球状銀粉または球状銀被覆ニッケル粉およびフレーク状銀粉を前記の条件で含有させたことによって、接着強度等の特性に優れた導電ペーストを提供できると共に、例えば厚膜チップ抵

【0038】

Furthermore, as stated even in in the table as inorganic binder regarding the above-mentioned Working Example, copper (I) oxide of reagent primary (Cu₂O) or copper (II) oxide of reagent primary (CuO) or metallic copper powder was used.

In addition thing (Our supplied ;tradename SPF-030) of spherical shape of average particle diameter 0.3;μm was used as palladium powder.

Furthermore, terpineol which ethyl cellulose 15 weight % is melted was used as vehicle.

【0053】

[Effects of the Invention]

Way above you explain, with this invention as for conductive paste composition, as by fact that fine spherical shape silver powder and coarse grain spherical shape silver powder or spherical shape silver sheath nickel powder and flake silver powder are contained with aforementioned condition as conductive component, conductive paste which is superior in

JP1995302510A

1995-11-14

抗器を製造する際に上面電極と抵抗体を1回の焼成工程で形成する場合にも前記従来のようにクラックの発生やガラスのしみ出しを防止することができる。

また特に銀被覆ニッケル粉を用いた場合には耐半田性を大幅に向上させることができる等の効果がある。

adhesion strength or other characteristic can be offered, When producing for example thick film chip resistor, when top electrode and resistor are formed with baking step of one time, aforementioned conventional way exuding of occurrence and glass of crack can be prevented.

In addition when especially silver sheath nickel powder is used, solder resistance greatly it can improve such as there is an effect.